

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128970
(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.
C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

(21)Application number : 2001-329207
(22)Date of filing : 26.10.2001
(71)Applicant : KONICA CORP
(72)Inventor : NAKAMURA MASAKI
ASATAKE ATSUSHI

(54) INK JET PIGMENT INK AND INK JET CARTRIDGE USING THE SAME, INK JET IMAGE-RECORDING METHOD AND INK JET RECORDED IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet pigment ink which gives ink jet recorded images having excellent glossiness and transparency and has improved light resistance and indoor fading resistance, to provide an ink jet cartridge using the ink jet pigment ink, to provide an ink jet image-recording method, and to provide an ink jet-recorded image.

SOLUTION: This ink jet pigment ink comprising at least pigment particles, a hydrophilic solvent and water is characterized in that at least one color of the ink jet pigment ink has a dynamic surface tension of 32 to 50 mN/m and a dynamic surface tension-static surface tension difference of ≤ 10 mN/m.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128970

(P2003-128970A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

テ-マ-ト⁸(参考)
2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2001-329207(P2001-329207)

(22)出願日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 中村 正樹

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット用顔料インクとそれを用いたインクジェットカートリッジ、インクジェット画像記録方法及びインクジェット記録画像

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、インクジェット記録画像の光沢性、透明感に優れ、かつ耐光性、室内褪色性が改良されたインクジェット用顔料インクとそれを用いたインクジェットカートリッジ、インクジェット画像記録方法及びインクジェット記録画像を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも顔料粒子、親水性溶剤及び水を含有するインクジェット用顔料インクにおいて、該インクジェット用顔料インクの少なくとも一色が、動的表面張力が3.2～5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0mN/m以下であることを特徴とするインクジェット用顔料インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料粒子、親水性溶剤及び水を含有するインクジェット用顔料インクにおいて、該インクジェット用顔料インクの少なくとも一色が、動的表面張力が3.2～5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静*式(1)

$$\text{再分散係数} = \text{再分散後の顔料粒子の二次体積平均粒子径} / \text{再分散前の顔料粒子の二次体積平均粒子径}$$

【請求項3】 前記顔料粒子の二次体積平均粒子径が、1.0～9.0nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項4】 前記顔料粒子の平均ゼータ電位が-1.0～-1.50mVであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項5】 静的表面張力が、2.5～4.5mN/mであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項6】 pHが、7.0以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項7】 前記親水性溶剤含有量が、5～70質量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項8】 多価金属イオン含有量が、5ppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項9】 アニオン界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項10】 ノニオン界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項11】 カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項12】 アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤とを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項13】 前記顔料粒子が、表面に極性基を有していることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項14】 前記顔料粒子が、表面を高分子化合物で被覆されていることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項15】 水溶性高分子または水不溶性高分子分散液を含有することを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ収容したインク収容部を有することを特徴とするインクジェッ*

*的表面張力との差が1.0mN/m以下であることを特徴とするインクジェット用顔料インク。

【請求項2】 下記式(1)で表される再分散係数が3以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用顔料インク。

トカートリッジ。

10 【請求項17】 請求項1～15のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ用いて画像形成することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

【請求項18】 請求項1～15のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ用いて、インクジェット画像記録を行うことにより形成されたことを特徴とするインクジェット記録画像。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット用顔料インクとそれを用いたインクジェットカートリッジ、インクジェット画像記録方法及びインクジェット記録画像に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易であるという利点を有している。

30 【0003】 また、近年の技術進歩により、染料インクによるインクジェットプリントが、その銀塩写真に迫る高画質や装置の低価格化に伴い、その普及を加速させている。

【0004】 染料は溶媒に可溶であり、色素分子は分子状態もしくはクラスター状態で着色している。従って、各分子の環境が似通っているために、その吸収スペクトルはシャープであり高純度で鮮明な発色を呈する。更に、粒子に起因する粒状パターンがなく、また、散乱光や反射光が発生しないため、透明性が高く色相も鮮明なインクジェット画像を得ることができる。

【0005】 しかしその一方で、光化学反応等により分子が破壊された場合には、分子数の減少がそのまま着色濃度に反映するために、耐光性が悪いという欠点を有している。染料インクを用いたインクジェット記録画像は、高画質であるが、経時保存による画像品質の低下が大きく、画像保存性の観点で銀塩写真を凌駕する技術が未だ現れていないのが現状である。

【0006】 染料インクに対して、光による退色に強い画像を必要とする用途向けのインクとして、耐光性が良好である顔料を着色剤として用いる顔料インクが使用さ

れている。しかしながら、顔料は染料と比べて顔料粒子として存在するため、光の散乱を受けやすく、低光沢性で透明感のない画像を与えるので、色再現性の点で染料には及ばない欠点があった。

【0007】この欠点を克服するために、顔料粒子として、分散により分散粒径の小さい顔料インクを調製して、色再現を向上することが試みられている。しかしながら、一般的に、一次粒子が小さくなるほど、顔料の分散及び安定性の確保が難しくなり、また粘度上昇等の悪影響があり、実用化には至っていない。

【0008】また、顔料インク画像の光沢性を向上する方法として、顔料インク溶剤として、例えば、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの比率を高くしたり、あるいは1、2-ヘキサンジオール等の動的表面張力低下能を有する溶剤比率を高くする方法が知られているが、上記溶剤の比率が高くなるに伴い顔料粒子の分散安定性が劣化し、その使用量には自ずと制限があるのが現状である。

【0009】一方、顔料の微粒子化技術として、例えば、分散剤なしで分散が可能な顔料（以下、この顔料を自己分散顔料と称す）、あるいは顔料粒子表面を、分散性を有する高分子化合物で被覆した高分子被覆顔料等が知られている。

【0010】上記自己分散顔料は、例えば、WO 97/48769号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開2000-265094公報等に記載の顔料粒子表面をスルホン化剤、酸化剤等を用いて修飾する方法、特開平11-49974号公報、特開2000-273383公報、同200-303014公報等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特願2000-377068、同2001-1495、同2001-234966に記載の顔料と顔料誘導体を溶媒に溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等により得ることができ、高分子化合物を用いないで、小粒径で分散安定性の良い顔料インクを調製することができる。

【0011】また、高分子被覆顔料は、例えば、特開平8-71405号公報に記載の顔料粒子を高分子化合物で分散させ、高分子化合物を有機溶媒で溶解した後水中で転相乳化する方法、色材協会誌、70、503（1997）に記載の顔料粒子表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法、色材協会誌、69、743（1996）及び同72、748（1999）に記載の顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法等により得ることができ、これらは顔料粒子表面に強固な高分子膜が形成されており、更に遊離の高分子化合物が顔料インク中に存在しないため、分散安定性の高い顔料インクを得ることができる。

【0012】しかしながら、上記に記載の方法で得られた顔料粒子は、いずれも高い分散安定性を有してはいる

が、それにより形成されるインクジェット形成画像は、顔料粒子が微粒子であるが故に、画像の耐光性や室内褪色性（酸化性ガス耐性）に劣るという課題を有しており、更なる技術向上が求められている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を鑑みされたのであり、その目的は、インクジェット記録画像の光沢性、透明感に優れ、かつ耐光性、室内褪色性が改良されたインクジェット用顔料インクとそれを用いたインクジェットカートリッジ、インクジェット画像記録方法及びインクジェット記録画像を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

【0015】1. 少なくとも顔料粒子、親水性溶剤及び水を含有するインクジェット用顔料インクにおいて、該インクジェット用顔料インクの少なくとも一色が、動的表面張力が3.2～5.0 mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0 mN/m以下であることを特徴とするインクジェット用顔料インク。

【0016】2. 前記式（1）で表される再分散係数が3以下であることを特徴とする前記1項記載のインクジェット用顔料インク。

【0017】3. 前記顔料粒子の二次体積平均粒子径が、1.0～9.0 nmであることを特徴とする前記1又は2項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0018】4. 前記顔料粒子の平均ゼータ電位が-1.0～-1.50 mVであることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0019】5. 静的表面張力が、2.5～4.5 mN/mであることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0020】6. pHが、7.0以上であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0021】7. 前記親水性溶剤含有量が、5～70質量%であることを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0022】8. 多価金属イオン含有量が、5 ppm以下であることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0023】9. アニオン界面活性剤を含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0024】10. ノニオン界面活性剤を含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0025】11. カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のイン

クジェット用顔料インク。

【0026】12. アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤とを含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0027】13. 前記顔料粒子が、表面に極性基を有していることを特徴とする前記1～12項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0028】14. 前記顔料粒子が、表面を高分子化合物で被覆されていることを特徴とする前記1～12項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0029】15. 水溶性高分子または水不溶性高分子分散液を含有することを特徴とする前記1～14項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【0030】16. 前記1～15項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ収容したインク吸容部を有することを特徴とするインクジェットカートリッジ。

【0031】17. 前記1～15項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ用いて画像形成することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

【0032】18. 前記1～15項のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インクを少なくとも1つ用いて、インクジェット画像記録を行うことにより形成されたことを特徴とするインクジェット記録画像。

【0033】本発明者らは、顔料インクによる出力画像の光沢性、透明感、耐光性及び室内褪色性の向上に関し銳意検討を重ねた結果、少なくとも顔料粒子、親水性溶剤及び水を含有するインクジェット用顔料インク（以下、単に顔料インクともいう）において、該インクジェット用顔料インクの少なくとも一色が、動的表面張力が3.2～5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0mN/m以下である顔料インクを用いることにより、実現できることを見いだしたものである。

【0034】顔料インクは、インクジェット画質として写真画質に比較すると未だその領域には達しておらず、光沢性、透明感、耐光性あるいは室内褪色性の点で劣る特性を有していた。

【0035】上記課題に対し、分散剤を必要としない自己分散顔料あるいは粒子表面を高分子樹脂で被覆した顔料粒子を用いることにより、得られる顔料粒子の粒径が小さく、比表面積の増大により、ある程度の高い光沢性や透明感を得ることができる。しかしながら、写真画質に比較するとまだ得られる印字画像では見劣りがし、その要因に関し銳意検討を行った結果、顔料インクに用いる溶剤の動的表面張力を規定の範囲とし、かつ動的表面張力と静的表面張力との差を1.0mN/m以下とすることにより達成できることを見いだした。

【0036】そのメカニズムに関し未だ明確ではないが、従来より動的表面張力を低下する手段として知られ

ていた特定の有機溶剤の比率を高めることによる分散性の劣化に対し、特に高い分散安定性を有する自己分散顔料や高分子化合物で被覆した顔料粒子を用いることにより、光沢性や透明感と分散安定性の両立を実現することができ、更に印字面で顔料粒子が均一に充填されることにより耐光性、室内褪色性の向上したものと推測している。

【0037】更に、本発明の効果は、顔料粒子の二次粒子径、ゼータ電位、顔料インクのpH、静的表面張力、多価金属イオン、顔料粒子の粒径分布、インク溶剤量を特定の範囲に設定すること、界面活性剤を用いることにより、より一層発揮されることを見いだしたものである。

【0038】以下、本発明の詳細について説明する。請求項1に係る発明では、顔料粒子、親水性溶剤及び水を含有するインクジェット用顔料インクにおいて、その少なくとも一色の顔料インクが、動的表面張力が3.2～5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0mN/m以下であることが特徴である。

【0039】本発明で用いることのできる顔料として、公知の有色有機あるいは有色無機顔料を用いることができる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昇光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0041】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I.

ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0042】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0043】また、ブラック用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック6、C. I. ピグメントブラック7等が挙げられる。

【0044】請求項1に係る発明においては、動的表面張力が32～50mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が10mN/m以下であることが特徴である。

【0045】溶液の表面張力は、一般に、新たな面が形成されてから平行に達するまでには一定の時間を要する。インクジェット用顔料インクにおいては、インク液滴が、インク母液から噴射されて、新たな表面を形成する際、例えば、比表面積が拡張される際には、表面層において、インク中に含まれる界面活性剤の配向速度、界面活性剤の種類の違いによる表面配向強度や溶剤の蒸発等により時間経過により表面張力は変化しており、この様な非平衡状態を動的表面張力と定義している。

【0046】本発明でいう動的表面張力の測定方法としては、公知の方法により測定することができ、例えば、メニスカス法、滴下法、γ/A曲線法、振動ジェット法、最大泡圧法、カーテンコーティング法（ジャーナル・オブ・フルード・メカニズムJ. Fluid Mech. (1981), vol. 112, p443～458）等があり、それらの方法を適宜選択して求めることができる。

【0047】本発明においては、動的表面張力が32～50mN/mであることが特徴であるが、好ましくは35～45mN/mである。

【0048】また、静的表面張力の測定方法については、一般的な界面化学、コロイド化学の参考書等において述べられているが、例えば、新実験化学講座第18巻（界面とコロイド）、日本化学会編、丸善株式会社発行：P. 68～117を参照することができ、具体的には、輪環法（デュヌーイ法）、垂直板法（ウィルヘルミー法）を用いて求めることができる。

【0049】本発明においては、動的表面張力と静的表面張力との差が10mN/m以下であることが特徴であるが、好ましくは1～10mN/mである。

【0050】本発明において、上記で規定した動的表面張力値及び動的表面張力と静的表面張力との表面張力差を達成するには、特に制限はないが、用いるインク溶剤の種類及びそれらの比率、界面活性剤の種類及びその添加量を適宜選択することにより、所望の各表面張力特性値を得ることができる。

【0051】本発明で用いることのできるインク溶剤としては、特に制限はないが、下記一般式（1）で表される化合物を用いることが好ましい。

一般式（1）

A-B

式中、Aは親水性置換基を含む基を表し、Bは疎水性基を表す。

【0052】ここでAで表される基は、親水性置換基を含む基であり、親水性置換基としてはヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸基、2-ケト-1-ピロリジニル基等が挙げられる。中でもヒドロキシ基が好ましい。

【0053】Bは疎水性基を表し、好ましくは炭素原子数3～10の脂肪族あるいは芳香族炭化水素基である。さらにBは炭素原子数4～8の脂肪族基であることが好ましい。

【0054】前記一般式（1）で表される化合物は一般的な界面活性剤と類似の構造を有している。一般的な界面活性剤は水溶液中で、低濃度でミセルを形成する特徴を示す。

【0055】一般式（1）で表される化合物は、このようなミセル形成能力を有していないことが好ましい。これはミセル形成能を有する場合、分子間の相互作用が強いため、1%を超える濃度が上昇すると、インクの粘度を著しく増加させてしまう欠点があるためである。

【0056】前記一般式（1）で示される化合物のうち、好ましい例としては、例えば多価アルコールエーテル誘導体および炭素原子数4～8の脂肪族1,2-ジオールが挙げられ、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、1,2-ヘキサンジオール、あるいは1,2-ペンタンジオールから選ばれる化合物であることがより好ましい。さらに好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテルあるいは1,2-ヘキサンジオールである。

【0057】本発明で用いることのできるその他の親水性溶剤としては、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサンオール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ト

リエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ベンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0058】また、請求項7に係る発明では、顔料インク中における親水性溶剤含有量が、5~70質量%であることが特徴であり、好ましくは10~60質量%、特に好ましくは20~50質量%である。

【0059】請求項2に係る発明では、水性溶媒中の該顔料粒子の前記式(1)で表される再分散係数が3以下であることが特徴である。

【0060】本発明でいう再分散係数とは、顔料粒子の分散安定性、凝集性を表す尺度であり、前記式(1)で表されるように、顔料粒子の再分散前の体積平均粒子径に対する再分散後の顔料粒子の体積平均粒子径の比で表す。なお、本発明における体積平均粒子径は、二次粒子径で測定した値である。

【0061】詳しくは、再分散前の顔料粒子の体積平均

粒子径は、調製した顔料インクの二次粒子径を表し、再分散後の顔料粒子の体積平均粒子径とは、顔料インクを乾燥した後、水、あるいは有機溶剤等の顔料インク媒体中に乾燥した顔料粒子を添加、解膠した後の顔料粒子の二次粒子径であり、式(1)で表される再分散係数が小さいほど、解膠性、分散性に優れ、凝集体の発生が少ないことを表し、再分散係数1は再分散前後で二次粒子径の変化がないことを意味する。

【0062】具体的な測定方法としては、顔料インクを1mL採取し、これを洗浄済みのシャーレ上に均一に広げた後、常温、常湿下で1週間放置して、乾燥する。次いで、乾燥物に1mLの水を添加し、ガラス棒を用いて、2分間攪拌して再分散させて、乾燥前及び再分散後の顔料溶液中の顔料粒子の体積平均粒子径を下記の方法で測定する。

【0063】体積平均粒子径の測定は、例えば、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。具体的粒径測定装置としては、例えば、島津製作所製のレーザー回折式粒径測定装置SLAD1100、粒径測定機(HORIBA LA-920)、マルバーン社製ゼータサイザー1000等を挙げることができる。

【0064】本発明では、再分散係数が3以下であることが特徴であるが、好ましくは1~3、さらに好ましくは1~2、特に好ましくは1~1.5である。

【0065】本発明において、再分散係数を上記で規定した範囲にする手段として、特に制限はないが、例えば、本発明に係る表面に極性基を有する顔料粒子とすること、本発明に係る顔料表面を高分子化合物で被覆すること、界面活性剤の種類及び添加量を最適化すること、顔料粒子の二次粒径分布をコントロールすること、顔料分散手段とその分散条件を最適化すること等の各手段を適宜選択、あるいは組み合わせることにより、所望の再分散度を得ることができる。

【0066】請求項3に係る発明では、顔料粒子の二次体積平均粒子径が、1.0~9.0nmであることが特徴であり、好ましくは2.0~7.0nm、特に好ましくは2.0~5.0nmであり、本発明で規定する体積平均粒子径とすることにより、本発明の効果をいかんなく発揮することができ好ましい。

【0067】本発明において、上記で規定する二次体積平均粒子径を有する顔料粒子を得る方法としては、特に制限はないが、例えば、顔料粒子分散時の分散剤、分散手段、分散条件等を適宜選択すること、あるいは自己分散顔料や粒子表面を高分子樹脂で被覆した顔料粒子を用いること、その製造条件を最適化することにより、所望の二次体積平均粒子径を有する顔料粒子を得ることができる。

【0068】本発明で用いることのできる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アル

キルエスチル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができる。

【0069】また、本発明で用いることのできる分散手段としては、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジデータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波モジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各種分散機を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい。

【0070】請求項4に係る発明では、顔料粒子の平均ゼータ電位が-10~-150mVであることが特徴である。

【0071】本発明において、顔料粒子に上記で規定したゼータ電位を付与する方法として、特に制限はないが、例えば、顔料分散時に用いる界面活性剤の種類や添加量、電荷を有する添加剤の添加等を適宜選択することにより、所望のゼータ電位を得ることができる。本発明に係る平均ゼータ電位は、例えば、ELS-800(大塚電子(株)製)等を用いて測定できるが、好ましくは個々の顔料粒子についてのゼータ電位測定が可能な顕微鏡電気泳動法を用いることであり、例えば、マイクロテック社のZEECOM-ZC-2000を挙げることができ、この装置を用いて、顔料粒子500個以上についてのゼータ電位を測定し、その算術平均値より求めることができる。

【0072】また、請求項5に係る発明では、請求項1~4で規定するインクジェット用顔料インクの静的表面張力が、2.5~4.5mN/mであることが特徴であり、好ましくは3.0~4.0mN/mである。本発明の顔料インクの表面張力の調整手段としては、前述の各種インク溶剤及び後述の各種界面活性剤を用いて、種類及び添加量を適宜調整することが好ましい。

【0073】また、請求項6に係る発明では、請求項1~5で規定するインクジェット用顔料インクのpHが7.0以上であることが特徴であるが、好ましくは8.0~10.0である。本発明の顔料インクに使用される水性媒体で用いられるpH調整剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノ

ールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸が挙げられる。

【0074】また、請求項8に係る発明では、顔料インクの多価金属イオン含有量が、5ppm以下であることが特徴であり、好ましくは0.1~3ppm、特に好ましくは0.1~1ppmである。本発明において、顔料インク中の多価金属イオンの含有量を、上記で規定した量とすることにより、高い光沢性、色再現性を有する顔料インクを得ることができる。

【0075】本発明でいう多価金属イオンとは、例えば、Fe²⁺、Sr²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Zr⁴⁺、Ni²⁺、Al³⁺などを挙げることができ、それらは硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、有機アンモニウム塩、EDTA塩等で含有されている。

【0076】本発明の顔料インクにおいて、請求項9に係る発明ではアニオン界面活性剤を、また請求項10に係る発明ではノニオン界面活性剤を、また請求項11に係る発明ではカチオン界面活性剤を、また請求項12に係る発明ではアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤とを含有していることが特徴である。

【0077】本発明で用いることのできる各界面活性剤として、特に制限はないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0078】また、本発明においては、高分子界面活性剤も用いることができ、例えば、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0079】請求項13に係る発明では、顔料粒子が、表面に極性基を有していることが特徴である。

【0080】本発明でいう表面に極性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接極性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接に又はジョイントを介して極性基が結合しているもの(以下、顔料誘導体という)をいう。

【0081】極性基としては、例えば、スルホン酸基、

カルボン酸基、磷酸基、硼酸基、水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくは、スルホン酸基である。

【0082】本発明において、表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、WO97/48769号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開2000-265094号公報等に記載の顔料粒子表面をスルホン化剤、酸化剤等を用いて修飾する方法、特開平11-49974号公報、特開2000-273383号公報、同2000-303014号公報等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特願2000-377068、同2001-1495、同2001-234966に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶媒で溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等を挙げることができ、いずれの方法でも容易に、表面に極性基を有する顔料粒子を得ることができる。

【0083】本発明においては、極性基は、フリーでも塩の状態でも良いし、あるいはカウンター塩を有していても良い。カウンター塩としては、例えば、無機塩（リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、アンモニウム）、有機塩（トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ビリジニウム、トリエタノールアンモニウム等）が挙げられ、好ましくは1価の価数を有するカウンター塩である。

【0084】顔料表面を直接修飾する場合には、顔料表面分子の0.1～50%の範囲で修飾することができるが好ましく、より好ましくは0.1～20%である。

【0085】顔料誘導体を用いる場合の添加量は、顔料に対して0.1mol 1%以上50mol 1%以下が好ましい。0.1mol 1%未満では顔料粒子の成長及び凝集を抑制する効果が少なくなり、50mol 1%を越えると期待する程の効果が得られない。

【0086】請求項1.4に係る発明では、顔料粒子表面が高分子化合物で被覆されていることが特徴である。

【0087】本発明でいう高分子化合物（以下、ポリマーともいいう）で表面を被覆した顔料粒子とは、例えば、顔料粒子をコアとし、その表面をシェルとして高分子化合物で被覆された粒子、あるいは、顔料粒子を含有した高分子化合物粒子をコアとし、その表面をシェルとして高分子化合物で被覆された粒子等を挙げることができる。

【0088】本発明に係る高分子化合物で表面を被覆した顔料粒子は、以下に記載の各種方法により調製することができる。

【0089】例えば、特開平8-71405号公報に記載の顔料粒子を高分子化合物で分散させ、高分子化合物を有機溶媒で溶解した後水中で転相乳化する方法、色材協会誌、70、503（1997）に記載の顔料粒子表

面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法、色材協会誌、69、743（1996）及び同72、748（1999）に記載の顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法等を挙げることができる。

【0090】上記記載の各方法において、顔料を分散させた高分子化合物を有機溶媒で溶解した後、水中に転相乳化する方法で用いることのできる高分子化合物は、樹脂中に酸性基（例えば、-COOH、-SO₃H）を有し、酸型で有機溶媒に可溶で、アルカリまたはアミン等の塩基性物質により中和され親水性が増加する高分子化合物である。具体的には、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、またはポリウレタン樹脂等が挙げられ、好ましくはアクリル系樹脂及びスチレン系樹脂である。

【0091】また、顔料粒子表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法としては、含水液体中に顔料と極性基含有ポリマーと疎水性モノマーを加え、一定時間モノマーを吸着させた後、重合開始剤を加えて、一定時間重合させる方法で得ることができる。

【0092】上記方法で用いることのできる極性基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、ビニルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0093】疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンもしくはクロルスチレンの如き、各種のスチレン系単量体（芳香族ビニルモノマー）類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*is*-ブチル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸*is*-アミル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸デシルもしくはアクリル酸ドデシルの如き、各種のアクリル酸エチル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*is*-ブチル、メタクリル酸*n*-アミル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸デシルもしくはメタクリル酸ドデシルの如き、各種のメタクリル酸エチル類；アクリル酸ヒドロキシエチルもしくはメタクリル酸ヒドロキシエチルの如き、各種のヒドロキシル基（水酸基）含有モノマー類；またはN-メチロール（メタ）アクリルアミドもしくはN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のN-

アクリル酸ヒドロキシエチルもしくはメタクリル酸ヒドロキシエチルの如き、各種のヒドロキシル基（水酸基）含有モノマー類；またはN-メチロール（メタ）アクリルアミドもしくはN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のN-

置換（メタ）アクリル系単量体類などが挙げられる。

【0094】用いることのできる重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などを挙げることができる。

【0095】また、顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法としては、顔料の官能基（例えば、アミノ基、水酸基）に、化学反応によりペルオキシカルボニル基等の過酸化基を導入する方法、次亜塩素酸等の酸化剤によって顔料表面にカルボキシル基を生じさせ、そのカルボキシル基より重合を開始する基を導入する方法等が挙げられる。これらの方法によって得られた重合開始基を表面に有する顔料に、上記の疎水性モノマーと極性基含有モノマーとを重合することにより、高分子被覆顔料を得ることができる。

【0096】本発明において、顔料に対する高分子化合物の被覆量は、1%以上100%以下であり、好ましくは5%以上50%以下である。

【0097】本発明において、上記に記載した各顔料は、顔料インク中に1～30質量%配合されることが好ましく、1.5～25質量%配合されることが更に好ましい。上記顔料の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとサスペンションの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0098】請求項15に係る発明では、顔料インクが水溶性高分子または水不溶性高分子分散液を含有していることが特徴である。

【0099】水溶性高分子としての好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、若しくはアルブミンなどのたんぱく質類、アラビアゴム、若しくはトラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、若しくはアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、若しくはエチルヒドロキシルセルロースなどのセルロース誘導体が挙げられる。

【0100】更に、水溶性高分子の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-

10 タクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-*α*-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、若しくはスチレン-*α*-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、及び酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類が挙げられる。

【0101】水溶性高分子の重量平均分子量は、1,000以上200,000以下が好ましい。更には、3,000以上20,000以下がより好ましい。1,000未満では顔料粒子の成長及び凝集を抑制する効果が少なくなり、200,000を越えると粘度上昇、溶解不良等の問題が発生し易くなる。

【0102】水溶性高分子の添加量は、顔料に対して10質量%以上1,000質量%以下が好ましい。更には、50質量%以上200質量%以下がより好ましい。10質量%未満では顔料粒子の成長及び凝集を抑制する効果が少なくなり、1000質量%を越えると粘度上昇、溶解不良等の問題が発生し易くなる。

【0103】また、本発明で用いることのできる水不溶性高分子分散液（以下、ラテックスともいう）として、特に制限はないが、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素樹脂等のラテックスが挙げられる。ラテックスは、乳化剤を用いてポリマー粒子を分散させたものであっても、また乳化剤を用いないで分散させたものであってもよい。乳化剤としては界面活性剤が多く用いられるが、スルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を用いることも好ましい。

【0104】また本発明の顔料インクでは、ソープフリーラテックスを用いることが特に好ましい。ソープフリー-ラテックスとは、乳化剤を使用していないラテックス、およびスルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を乳化剤として用いたラテックスのことを指す。

【0105】近年ラテックスのポリマー粒子として、粒子全体が均一であるポリマー粒子を分散したラテックス以外に、粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのポリマー粒子を分散したラテックスも存

在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

【0106】本発明の顔料インクにおいて、ラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は10nm以上、300nm以下であり、10nm以上、100nm以下であることがより好ましい。ラテックスの平均粒径が300nmを越えると、画像の光沢感の劣化が起こり、10nm未満であると耐水性、耐擦過性が不十分となる。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒子径は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

【0107】本発明の顔料インクにおいて、ラテックスは固形分添加量としてインクの全質量に対して0.1質量%以上、20質量%以下となるように添加されるが、ラテックスの固形分添加量を0.5質量%以上、10質量%以下とすることが特に好ましい。ラテックスの固形分添加量が0.1質量%未満では、耐水性に関して十分な効果を発揮させることが難しく、また20質量%を越えると、経時でインク粘度の上昇が起こったり、顔料分散粒径の増大が起こりやすくなる等インク保存性の点で問題が生じることが多い。

【0108】本発明の顔料インクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ぼい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクロレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

【0109】本発明で用いられる記録媒体としては、普通紙、コート紙、インク液を吸収して膨潤するインク受容層を設けた膨潤型インクジェット用記録紙、多孔質のインク受容層を持った空隙型インクジェット用記録紙、また基紙の代わりにポリエチレンテレフタレートフィルムなどの樹脂支持体を用いたものも用いることができる*

実施例1

《顔料分散液の調製》

(マゼンタ顔料分散液1の調製)

C. I. ピグメントレッド122
(ポリマー1)

*が、記録媒体としては、多孔質インクジェット記録媒体を用いることが好ましく、この組み合わせにより本発明の効果を最も発揮することができる。

【0110】多孔質インクジェット記録媒体としては、具体的には、空隙型インクジェット用記録紙又は空隙型インクジェット用フィルムを挙げることができ、これらはインク吸収能を有する空隙層が設けられている記録媒体であり、空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝聚により形成されるものである。

【0111】空隙層の設け方は、皮膜中に空隙を形成する方法として種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子及び親水性又は疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適當な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及び/又は微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作製する方法などが挙げられるが、本発明のインクを用いる上では、いずれも方法で設けられても、良い結果を与える。

【0112】本発明のインクジェット画像記録方法で用いることのできるインクジェットヘッドとしては、オーデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)及び放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0113】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0114】

(モノマー組成比：スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／n-ブチルアクリレート／メタクリル酸=59／11／15／15)

ジエチレングリコール
イオン交換水

上記各添加剤を混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散した。次いで、イオン交換水で顔料濃度として5質量%になるまで希釈した後、遠心分離操作を行った。次いで、上澄み液を限外濾過装置を用いて、濃縮及び加水を繰り返し、電気伝導度が2000μS/cm以下になるまで脱塩を行＊

(ポリマー2)

モノマー組成比：スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／n-ブチルアクリレート／スチレンスルホン酸=64／16／15／5

(マゼンタ顔料分散液3の調製：自己分散顔料) 6モル/Lの塩酸溶液10gにアントラニル酸1.5gを加えた後、5℃に冷却し、亜硝酸ナトリウム1.8gを加え、攪拌した。そこに、C.I.ピグメントレッド122（クラリアント PV Fast Pink EB-trans）の粉末を5g加え、攪拌しながら液温を80℃まで昇温し、窒素ガスの発生が無くなるまで加温を続けた後、冷却した。次いで、アセトンを加えて、顔料粒子を濾過、洗净した後、イオン交換、限外濾過、遠心分離の各操作を行い、マゼンタ顔料分散液3を得た。＊

(マゼンタ顔料分散液6の調製：自己分散顔料)

C.I.ピグメントレッド122
スルホキナクリドン
イオン交換水

上記各添加剤を混合した後、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散した。次いで、イオン交換水で顔料濃度として5質量%になるまで希釈した後、遠心分離操作を行った。次いで、上澄み液★

(マゼンタ顔料分散液7の調製：自己分散顔料)

C.I.ピグメントレッド122
スルホジメチルキナクリドン
ポリビニルピロリドン
ジメチルスルホキシド
10%水酸化ナトリウム溶液

上記各添加剤を混合、溶解した後、この溶液を、イオン交換水2000ml中に、限外濾過で電気伝導度が2000μS/mとなるまで濃縮、加水を同時にいながら、上記溶液を50ml/minの滴下速度で加えて、マゼンタ顔料分散液7を調製した。

【0121】(マゼンタ顔料分散液8の調製：自己分散顔料) 上記マゼンタ顔料分散液7の調製において、C.I.ピグメントレッド122の添加量を100g、スルホジメチルキナクリドンの添加量を6.5gに変更した以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液8を調製した。

32g
180g
1000g

*って、マゼンタ顔料分散液1を調製した。

【0115】(マゼンタ顔料分散液2の調製) 上記マゼンタ顔料分散液1の調製において、ポリマー1に代えて、下記ポリマー2を用いた以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液2を調製した。

【0116】

※【0117】(マゼンタ顔料分散液4の調製：自己分散顔料) 上記マゼンタ顔料分散液3の調製において、アントラニル酸に代えて同量のスルファニル酸に変更した以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液4を調製した。

20【0118】(マゼンタ顔料分散液5の調製：自己分散顔料) 上記マゼンタ顔料分散液4の調製において、遠心分離操作を行わなかった以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液4を調製した。

【0119】

100g
8g
1000ml

30★を限外濾過装置を用いて、未吸着のスルホキナクリドンの除去及び濃縮を行った後、遠心分離工程を経て、マゼンタ顔料分散液6を調製した。

【0120】

30g
1.95g
100g
2000g
500ml

【0122】(マゼンタ顔料分散液9の調製：自己分散顔料) 上記マゼンタ顔料分散液8の調製において、スルホジメチルキナクリドンの添加量を13gに変更した以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液9を調製した。

【0123】(マゼンタ顔料分散液10の調製：樹脂被覆顔料) 22gの前記ポリマー1と100gのC.I.ピグメントレッド122を3000gのメチルエチルケトン中で、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル（アザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散を行って、分散液を調製し

た。次いで、この分散液に100gのn-ブタノールを添加した後、1モル/Lの水酸化ナトリウム溶液でpHを7.0に調整した。次いでこの分散液を、滴下ロートによりイオン交換水中に滴下した後、減圧下でメチルエチルケトン、n-ブタノールを除去し、次いで遠心分離操作を施して、マゼンタ顔料分散液10を調製した。*

(ポリマー3)

モノマー組成比：スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸/スチレンスルホン酸ナトリウム=59/11/15/15/1

(マゼンタ顔料分散液12の調製：樹脂被覆顔料)

C. I. ピグメントレッド122	3 g
ビリジン	2 ml
アジピン酸ジクロリド	2 ml
テトラヒドロフラン	100 ml

上記混合物を窒素気流下で、60°Cで2時間反応させた。次いで、濾過操作により顔料反応物を分離し、これに20mlのt-ブチルヒドロパーオキサイドと0.4gの水酸化ナトリウムを添加し、窒素気流下で、室温で24時間反応させた。次いで、反応物を濾別し、テトラヒドロフランで洗浄した後、反応物にテトラヒドロフランを30mlと下記モノマー1を1.5g添加し、80℃

(モノマー1)

組成比：スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸/スチレンスルホン酸ナトリウム=64/16/15/15/1

(マゼンタ顔料分散液13の調製：樹脂被覆顔料)スルホ琥珀酸ジオクチルナトリウムを用いて分散したC.

I. ピグメントレッド122の10質量%分散液の1★

(モノマー2)

(組成比：スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=64/16/15)	2 g
エタノール	5 g
過硫酸カリウム	0.01 g

重合反応後、限外濾過による濃縮、加水を繰り返した後、遠心分離操作を行って、マゼンタ顔料分散液13を調製した。

【0128】(マゼンタ顔料分散液14の調製：樹脂被覆顔料)上記マゼンタ顔料分散液13の調製において、遠心分離操作を行わなかつた以外は同様にして、マゼンタ

(モノマー3)

組成比：スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸/スチレンスルホン酸=64/16/20/1

(マゼンタ顔料分散液16の調製：樹脂被覆顔料)上記マゼンタ顔料分散液15の調製において、遠心分離操作を行わなかつた以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液16を調製した。

*【0124】(マゼンタ顔料分散液11の調製：樹脂被覆顔料)上記マゼンタ顔料分散液10の調製において、ポリマー1に代えて、下記ポリマー3を用いた以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液11を調製した。

【0125】

※60°Cで6時間反応させた。重合反応物にイオン交換水を適量添加し、ジエタノールアミンでpHを7.0に調整した後、限外濾過による濃縮、加水を繰り返した後、遠心分離操作を行つて、マゼンタ顔料分散液12を調製した。

【0126】

★0gに、下記モノマー2を含む添加剤を加えた後、80°Cで6時間重合反応をさせた。

【0127】

☆タ顔料分散液14を調製した。

【0129】(マゼンタ顔料分散液15の調製：樹脂被覆顔料)上記マゼンタ顔料分散液13の調製において、モノマー2に代えて、下記モノマー3を用いた以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液15を調製した。

【0130】

【0131】以上のようにして調製した各マゼンタ顔料分散液の詳細をまとめて、表1に示す。

【0132】

【表1】

顔料分散液番号	分散剤	表面活性基 (自己分散顔料)	被覆高分子 (高分子被覆顔料)	透心分離操作 有無
1	ポリマー1	—	—	有
2	ポリマー2	—	—	有
3	—	アントラニル酸	—	有
4	—	スルファニル酸	—	有
5	—	スルファニル酸	—	無
6	—	スルホキナクリドン	—	有
7	—	スルホジメチルキナクリドン	—	有
8	—	スルホジメチルキナクリドン	—	有
9	—	スルホジメチルキナクリドン	—	有
10	—	—	ポリマー1	有
11	—	—	ポリマー3	有
12	—	—	モノマー1	有
13	—	—	モノマー2	有
14	—	—	モノマー2	無
15	—	—	モノマー3	有
16	—	—	モノマー3	無

【0133】《顔料インクの調製》次いで、上記で調製したマゼンタ顔料分散液1～16を用いて、マゼンタ顔料インク1～43を調製した。

【0134】各マゼンタ顔料分散液に、純水および表2に記載のインク溶剤、多価金属イオン水溶液、界面活性剤、ラテックス、高分子化合物を、表2に記載の濃度となるように加えて各マゼンタ顔料インクを調製した。また、各マゼンタ顔料分散液は、顔料インク中の顔料濃度が3質量%となるように添加量を適宜調整した。なお、マゼンタ顔料分散液中の顔料濃度が不足し、顔料インク中の顔料濃度として3%に調整できない場合は、顔料分散液を減圧下、水を除去し濃縮して調製した。

【0135】顔料インクのインク溶剤としては、下記の組成物を用いた。

溶剤種1：エチレングリコール(EG)／グリセリン(gly)／トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TEGBE)

溶剤種2：エチレングリコール(EG)／ジエチレングリコール(DEG)／1,2-ヘキサンジオール

また、多価金属イオン水溶液としては、鉄イオンとして塩化第二鉄の0.1%水溶液を用い、表2に記載の濃度となるように調整した。また、pHは、0.1モル/Lの硝酸水溶液または水酸化ナトリウム水溶液を用い、表3に記載のpHとなるように調整した。

【0136】表2に、各顔料インクの詳細を示す。表2中の各略称の具体的な化合物は、以下の通りである。

【0137】SA-1: $C_{12}H_{25}PhO(CH_2CH_2O)_{18}H$ (ノニオン界面活性剤)

SA-2: スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム塩 (アニオン界面活性剤)

LX-1: ジュリマーFC-60 (アクリル系ソープフリーラテックス: 日本純薬製)

P-1: ジョンクリル61J (水溶性アクリル系ポリマー: ジョンソンポリマー社製)

P-2: ポリビニルアルコール (クラレ社製)

【0138】

【表2】

顔料 インク 番号	顔料 分散液 番号	顔料インク組成物					備考
		多価金属 (ppm)	溶剤種	インク溶剤 比率(質量%)	界面活性剤	ラテックス	
1	1	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
2	2	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
3	3	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
4	4	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
5	5	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
6	6	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
7	7	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
8	8	0.15	1	15/0/20	SA-1	LX-1	- 本発明
9	8	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
10	8	0.15	1	15/5/15	SA-2	LX-1	- 本発明
11	8	0.15	1	15/10/10	SA-1	LX-1	- 本発明
12	8	0.15	1	15/15/5	SA-1	LX-1	- 本発明
13	8	0.15	1	15/15/0	SA-1	LX-1	- 比較例
14	8	0.15	2	10/10/10	SA-1	LX-1	- 本発明
15	8	0.15	2	10/10/2	SA-1	LX-1	- 比較例
16	9	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
17	10	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
18	11	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
19	12	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
20	13	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
21	14	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
22	15	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
23	15	0.15	1	15/10/10	SA-1	LX-1	- 本発明
24	15	0.15	1	15/15/5	SA-1	LX-1	- 比較例
25	15	0.15	1	15/15/0	SA-1	LX-1	- 比較例
26	15	0.15	2	10/10/10	SA-1	LX-1	- 本発明
27	15	0.15	2	10/10/2	SA-1	LX-1	- 比較例
28	16	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
29	8	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
30	8	0.15	1	15/5/15	SA-2	LX-1	- 本発明
31	8	0.15	1	15/10/2	SA-2	LX-1	- 比較例
32	8	0.05	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
33	8	3.00	1	15/5/15	SA-1	LX-1	- 本発明
34	8	0.15	1	3/1/3	SA-1	LX-1	- 比較例
35	8	0.15	1	25/10/25	SA-1	LX-1	- 本発明
36	2	0.15	1	15/5/15	--	LX-1	- 本発明
37	8	0.15	1	15/5/15	--	LX-1	- 本発明
38	15	0.15	1	15/5/15	--	LX-1	- 本発明
39	8	0.15	1	15/5/15	SA-1	--	- 本発明
40	8	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	P-1 本発明
41	2	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	P-2 本発明
42	8	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	P-2 本発明
43	15	0.15	1	15/5/15	SA-1	LX-1	P-2 本発明

【0139】《各顔料インクの特性値の測定》上記作製した各顔料インクについて、下記の各特性値の測定を行い、得られた結果を表3に示す。

【0140】(動的表面張力の測定) 上記調製した各インクについて、振動ジェット法により動的表面張力を測定した。

【0141】(静的表面張力の測定) 上記調製した各インクについて、垂直板法(ウィルヘルミー法)を用いて静的表面張力を測定した。

【0142】(pHの測定) 常法に従い、pHを測定した。

【0143】(顔料インクの二次平均粒子径の測定) 上記調製した各顔料インクを1000倍に希釈した後、マルバーン社製ゼータサイザー1000を用いて、二次粒子径測定を行った。

【0144】(再分散係数の測定) 各インクを1mL採取し、これを洗浄済みのシャーレ上に均一に広げた後、常温、常湿下で1週間放置して、乾燥する。次いで、乾燥物に1mLの水を添加し、ガラス棒を用いて、2分間攪拌して再分散させて、乾燥前及び再分散後のインク中の顔料粒子の体積平均粒子径を下記の方法で測定した。

【0145】体積平均粒子径の測定は、乾燥前後の各インクを1000倍に希釈した後、マルバーン社製ゼータサイザー1000を用いて測定し、前記式(1)に従い再分散係数を求めた。

【0146】(顔料粒子のゼータ電位の測定) 顔料インク液を、1000倍に希釈した後、ELS-800(大塚電子(株)製)を用いて測定した。

【0147】

【表3】

顔料 インク 番号	顔料 分散液 番号	動的 表面張力 (mN/m)	静的 表面張力 (mN/m)	表面 張力差 (mN/m)	pH	二次平均 粒子径 (nm)	再分散 係数	ゼータ 電位 (mV)	偏 考
1	1	39	36	3	8.0	68	2.4	-34	本発明
2	2	38	36	2	8.0	63	2.2	-46	本発明
3	3	39	36	3	8.0	61	1.9	-35	本発明
4	4	40	36	4	8.0	58	1.7	-62	本発明
5	5	39	36	3	8.0	55	3.8	-54	本発明
6	6	39	36	3	8.0	53	1.6	-57	本発明
7	7	39	36	3	8.0	22	1.8	-65	本発明
8	8	38	35	3	8.0	58	1.9	-62	本発明
9	8	39	36	3	8.0	56	1.8	-60	本発明
10	8	40	36	4	8.0	56	1.8	-59	本発明
11	8	43	37	6	8.0	54	1.9	-63	本発明
12	8	46	37	9	8.0	57	2.6	-61	本発明
13	8	63	37	26	8.0	55	2.9	-63	比較例
14	8	41	35	6	8.0	61	2.3	-60	本発明
15	8	59	36	23	8.0	58	3.1	-62	比較例
16	9	38	36	2	8.0	108	2.4	-70	本発明
17	10	39	36	3	8.0	95	1.7	-35	本発明
18	11	38	36	2	8.0	55	1.1	-57	本発明
19	12	39	36	3	8.0	58	1.5	-58	本発明
20	13	39	37	2	8.0	62	2.5	-41	本発明
21	14	39	37	2	8.0	62	3.2	-41	本発明
22	15	43	36	7	8.0	52	1.9	-58	本発明
23	15	46	37	9	8.0	59	1.9	-61	本発明
24	15	48	37	11	8.0	54	2.5	-59	比較例
25	15	60	37	23	8.0	58	3.1	-61	比較例
26	15	39	35	4	8.0	55	2.1	-60	本発明
27	15	56	36	20	8.0	58	3.3	-60	比較例
28	16	43	36	7	8.0	52	3.5	-58	本発明
29	8	39	36	3	8.0	55	1.8	-59	本発明
30	8	36	27	9	8.0	55	1.9	-61	本発明
31	8	53	51	2	8.0	57	3.3	-63	比較例
32	8	38	36	2	8.0	59	1.8	-60	本発明
33	8	38	36	2	8.0	57	1.8	-61	本発明
34	8	58	36	22	8.0	54	2.7	-65	比較例
35	8	37	36	1	8.0	55	2.1	-63	本発明
36	2	38	36	2	8.0	63	1.9	-43	本発明
37	8	43	36	7	8.0	53	2.0	-60	本発明
38	15	38	35	3	8.0	53	1.8	-62	本発明
39	8	39	34	5	8.0	56	1.6	-60	本発明
40	8	38	36	2	8.0	53	1.8	-57	本発明
41	2	38	35	3	8.0	55	1.9	-43	本発明
42	8	38	35	3	8.0	57	2.0	-62	本発明
43	15	42	35	7	8.0	55	1.9	-60	本発明

【0148】《マゼンタ画像の形成及び評価》

(画像出力) 得られた各マゼンタ顔料インクをインクカートリッジの収納した後、ノズル孔径20μm、駆動周波数12kHz、1色当たりのノズル数128、同色間のノズル密度180dpiであるピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度720×720dpiのオンデマンド型のインクジェットプリンタを使用して、コニカ(株)製インクジェットペーパー フォトライクQPに画像を出力した。なお、本発明で言うdpiとは、2.54cm(1inch)当たりのドット数をいう。出力画像としては、出力濃度を0%から100%の間を16段階に分割したウェッジ画像(各濃度について3cm×3cmのパッチ状に出力)を用いた。また、同じ画像データを、デジタルミニラボQD-21 PLUS(コニカ製)を用い、コニカカラーQAペーパータイプA7上に出力し、現像処理して比較用のカラー銀塩写真画像を作成し、下記の評価を行った。

【0149】(耐光性の評価) 耐光性については、上記作成した画像のうち、反射濃度が約1.0のウェッジ画像を用い、キセノン・フェードメーター中にて70,0

00 luxのキセノン光を240時間照射した後、反射濃度の残存率((キセノン光照射後の反射濃度) ÷ (キセノン光照射前の反射濃度) × 100 (%))を算出した。

【0150】(室内褪色性:酸化性ガス耐性の評価) 酸化性ガス耐性の評価は、各マゼンタ画像を、オフィス(室温25°C)の壁に外部直射日光が画像に直接当たらないように張り付け、外気を強制的、かつ連続的に流入し暴露する環境下で4か月間保存した後、反射濃度の残存率((室内保存後の反射濃度) ÷ (室内保存前の反射濃度) × 100 (%))を算出した。

【0151】(光沢性の評価) 光沢についても、銀塩写真同等の光沢が得られたか否かを判定するため、上記で作成したウェッジ画像を、同時に作成した比較用のカラー銀塩写真画像と比較評価した。評価は20人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

【0152】

5: 銀塩写真と同等と評価した人が18人以上

4: 銀塩写真と同等と評価した人が15人~17人

3: 銀塩写真と同等と評価した人が11人～14人

2: 銀塩写真と同等と評価した人が8人～10人

1: 銀塩写真と同等と評価した人が7人以下

(透明感の評価) 透明感についても、その画像が銀塩写真と同等の透明感が得られたか否かを判定するため、上記で作成したウェッジ画像を、同時に作成した比較用のカラー銀塩写真画像と比較評価した。評価は20人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

*【0153】

5: 銀塩写真と同等と評価した人が18人以上

4: 銀塩写真と同等と評価した人が15人～17人

3: 銀塩写真と同等と評価した人が11人～14人

2: 銀塩写真と同等と評価した人が8人～10人

1: 銀塩写真と同等と評価した人が7人以下

以上により得られた評価結果を、表4に示す。

【0154】

【表4】

顔料インク 番号	出力画像の評価				備考
	耐光性(%)	室内褪色性(%)	光沢性	透明感	
1	92	95	3	3	本発明
2	95	96	3	4	本発明
3	90	94	3	3	本発明
4	96	96	4	4	本発明
5	96	96	3	3	本発明
6	96	97	4	5	本発明
7	97	95	5	4	本発明
8	96	96	5	5	本発明
9	98	94	5	4	本発明
10	97	96	4	4	本発明
11	95	94	4	3	本発明
12	93	96	3	3	本発明
13	88	89	2	3	比較例
14	97	96	5	4	本発明
15	93	87	2	3	比較例
16	97	96	3	3	本発明
17	96	96	3	3	本発明
18	97	95	4	4	本発明
19	96	96	4	4	本発明
20	95	96	4	4	本発明
21	95	96	3	3	本発明
22	97	94	4	4	本発明
23	96	95	3	3	本発明
24	90	89	3	2	比較例
25	89	88	2	3	比較例
26	97	99	5	4	本発明
27	88	88	2	3	比較例
28	97	94	3	3	本発明
29	96	96	4	3	本発明
30	95	96	3	4	本発明
31	87	88	2	2	比較例
32	97	95	5	4	本発明
33	97	94	3	3	本発明
34	87	89	2	2	比較例
35	96	95	4	3	本発明
36	97	95	3	3	本発明
37	97	96	4	4	本発明
38	96	94	4	4	本発明
39	97	96	5	4	本発明
40	96	95	5	4	本発明
41	97	99	5	4	本発明
42	97	99	5	5	本発明
43	96	99	5	4	本発明

【0155】表4より明らかなように、本発明の動的表面張力が3.2～5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0mN/m以下である顔料インクは、比較例に対し、カラー銀塩写真画像と同等以上の光沢性、透明性を有し、かつ耐光性、室内褪色性に優れていることが判る。更に、本発明の効果は、顔料として、自己分散顔料粒子あるいは樹脂被覆顔料粒子を用いること、pH、静的表面張力、顔料粒子の粒径、ゼータ電位を本発明で規定する範囲とすること、界面活性剤を用い

ること、多価金属イオンを規定量以下とすること、インク溶剤量をコントロールすること、水溶性高分子を用いることにより、その効果がより一層発揮されていることを確認することができた。

【0156】実施例2

(顔料インクセットの作製) 実施例1で調製したマゼンタ顔料分散液8の調製方法に準じて、イエロー分散液はC. I. ピグメントイエロー128とそのスルホン化物、シアン分散液はC. I. ピグメントブルー5:3と

スルホフタロシアニン（スルホン化率1, 5）を用いて調製した。また、ブラック分散液は、イエロー分散液、マゼンタ分散液、シアン分散液を適宜混合して調製した。それらの各分散液を用いて、実施例1に記載の顔料インク8、10、13の調製方法に準じて、インクセット1、2、3を調製した。

【0157】次いで、実施例1で調製したマゼンタ顔料分散液15の調製方法に準じて、イエロー分散液はC. 1. ピグメントイエロー128、シアン分散液はC. 1. ピグメントブルー5:3、ブラック分散液はカーボンブラックを用いて、各色分散液を調製した後、実施例1に記載の顔料インク22、25の調製方法に準じて、インクセット4、5を調製した。

* 【表5】

顔料インクセット番号	顔料インク番号	各顔料インクの特性値			備考
		動的表面張力 (mN/m)	静的表面張力 (mN/m)	表面張力差 (mN/m)	
1	8	38	35	3	本発明
	Y-1	39	36	3	
	C-1	36	32	4	
	B-1	38	35	3	
2	10	40	36	4	本発明
	Y-2	42	39	3	
	C-2	41	37	4	
	B-2	41	37	4	
3	13	63	37	26	比較例
	Y-3	65	38	27	
	C-3	62	36	26	
	B-3	64	37	27	
4	22	43	36	7	本発明
	Y-4	44	36	8	
	C-4	44	37	7	
	B-4	43	36	7	
5	25	60	37	23	比較例
	Y-5	63	39	24	
	C-5	62	37	25	
	B-5	61	38	23	
6	4	40	36	4	本発明
	Y-6	41	36	5	
	C-6	40	35	5	
	B-6	41	37	4	

【0161】《画像出力及び評価》

(画像出力) 得られた各顔料インクセットをインクカートリッジの収納した後、ノズル孔径20μm、駆動周波数12kHz、1色当たりのノズル数128、同色間のノズル密度180dpiであるピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度720×720dpiのオンドマンド型のインクジェットプリンタを使用して、コニカ(株)製インクジェットペーパー「フォトライクQP」に画像を出力した。

【0162】出力画像としては、出力濃度を0%から100%の間を16段階に分割したウェッジ画像(各濃度

について3cm×3cmのパッチ状に出力)と財団法人日本規格協会発行の高精細カラーデジタル標準画像データ「N5・自転車」(1995年12月発行)を出力画像として使用した。また、同じ画像を、デジタルミニラボQD-21 PLUS(コニカ製)を用い、コニカカラーQAペーパータイプA7上に出力し、現像処理して比較用のカラー銀塩写真画像を作成し、実施例1に記載の方法で、耐光性、室内褪色性、光沢性、透明感及び下記に記載の総合画質評価を行った。なお、耐光性及び室内褪色性は、各色インクの平均残存率で表示した。

【0163】(総合画質評価) 上記方法で画像形成を行

った財團法人・日本規格協会発行の高精細カラーデジタル標準画像データ「N5・自転車」(1995年12月発行)を出力画像について、任意に10人のパネラーを選び、目視観察にて、下記の基準に則り質感の評価を行った。なお、評価時の視距離は300~400mmで、照度は1000±50ルックスとした。

【0164】

5:出力画像に、質感、深み、透明感があり、写真画像に匹敵する画質である
4:出力画像に、質感、深み、透明感が感じられ、写真
画像に近似の画質である

* 3:出力画像に、質感、深み、透明感が若干不足し、僅かに写真画像に劣る画質である

2:出力画像に、質感、深み、透明感が不足し、写真画像に劣る画質である

1:出力画像に、質感、深み、透明感が全くなく、写真画像とはかけ離れた画質である

なお、評価は各パネラーの評価値を平均して、その値を四捨五入して表示した。

【0165】以上により得られた結果を表6に示す。

* 【表6】

顔料インク セット番号	出力画像の評価					備考
	耐光性(%)	室内褪色性(%)	光沢性	透明感	総合画質	
1	97	96	5	5	5	本発明
2	97	98	5	5	4	本発明
3	86	87	2	2	2	比較例
4	97	96	5	4	4	本発明
5	87	86	2	2	2	比較例
6	96	97	4	5	4	本発明

【0167】表6より明らかなように、実施例1の結果と同様に、Y、M、C、Kの多色インクにおいても、本発明の動的表面張力が3.2~5.0mN/mで、かつ動的表面張力と静的表面張力との差が1.0mN/m以下である顔料インクセットは、比較例に対し、カラー銀塩写真画像と同等以上の耐光性、室内褪色性、光沢性、透明性を有し、かつ総合画質に優れていることが判る。更に、本発明の効果は、顔料として、自己分散顔料粒子あるいは樹脂被覆顔料粒子を用いることにより、その効果がよ

20※り一層発揮されていることを確認することができた。

【0168】

【発明の効果】本発明により、インクジェット記録画像の光沢性、透明感に優れ、かつ耐光性、室内褪色性が改良されたインクジェット用顔料インクとそれを用いたインクジェットカートリッジ、インクジェット画像記録方法及びインクジェット記録画像を提供することができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
2H086 BA52 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 BA12 BC09 BC13 BC14 BC15
BE01 BE12 BE22 BE28 BE29
BE30 CA06 EA33 EA35 GA24